

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

09/985,873
#1/2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-204453

(43)Date of publication of application : 24.07.1992

(51)Int.Cl.

G03F 7/035
G03F 7/039
H05K 3/06

(21)Application number : 02-336619

(71)Applicant : KONICA CORP
MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 29.11.1990

(72)Inventor : TOMITA KOJI
NAKAI HIDEYUKI
ISHII NOBUYUKI
SASAKI MITSURU

(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photosensitive compsn. developable with an aq. alkali developing soln. and having superior wear resistance and high printing resistance by incorporating polyurethane resin as a binder.

CONSTITUTION: This photosensitive compsn. contains polyurethane resin as a binder. The polyurethane resin has sulfonic acid groups, is insoluble in water but soluble in alkali and has repeating units represented by formula I (where R1 is divalent aliphatic, alicyclic or arom. hydrocarbon which may have a substituent, R2 is a tri- or higher valent org. group and n is an integer of ≥ 1). When this photosensitive compsn. is dissolved in a solvent and the resulting soln. is applied to the surface of a proper substrate and dried, a positive type photosensitive planographic printing plate can be formed. Though the polyurethane resin is used as the binder, development with an aq. alkali developing soln. is enabled and high printing resistance can be obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑨ 公開特許公報(A) 平4-204453

⑫ Int. Cl.⁴

G 03 F 7/035
7/039
H 05 K 3/06

識別記号

5 0 1

庁内整理番号

9019-2H
7124-2H
6921-4E

⑬ 公開 平成4年(1992)7月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 感光性組成物

⑮ 特 願 平2-336619

⑯ 出 願 平2(1990)11月29日

⑰ 発 明 者	富 田 康 二	東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
⑰ 発 明 者	中 井 英 之	東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
⑰ 発 明 者	石 井 信 行	東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
⑰ 発 明 者	佐 々 木 充	神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社 総合研究所内
⑰ 出 願 人	コニカ株式会社	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
⑰ 出 願 人	三菱化成株式会社	東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
⑰ 代 理 人	弁理士 岩間 芳雄	

明 細 書

1. 発明の名称

感光性組成物

2. 特許請求の範囲

バインダーとして、スルホン酸基を有するポリウレタン樹脂を含有することを特徴とする感光性組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は感光性平版印刷版に用いることができる感光性組成物に関する。

〔発明の背景〕

従来、感光性樹脂組成物は、感光性平版印刷版や、プリント回路等を製造する場合に広く用いられている。

これら感光性樹脂組成物には、バインダーとしてノボラック型フェノール樹脂が広く用いられている。しかしながら、ノボラック型フェノール樹脂は、被膜性、耐摩耗性が劣り、平版印刷版に用

いた時に十分な耐刷力が得られないという問題があった。

これらの問題を解決するため、バインダーとして用いる樹脂が検討されてきた。

バインダーとして、ポリヒドロキシスチレン或いはヒドロキシスチレン共重合体を用いること、アクリル酸誘導体を重合成分とする共重合体を用いることが提案されたが、ポリヒドロキシスチレン或いはヒドロキシスチレン共重合体は被膜性は改良されるが、耐摩耗性が劣り、耐刷力が十分得られず、またアクリル酸誘導体を重合成分とする重合体は現像許容性が劣り、また、耐刷力も十分でないという問題があった。

被膜性が優れ、耐摩耗性も優れている樹脂としてポリウレタ樹脂があり、これらポリウレタ樹脂をバインダーとして用いることが、特公昭49-38981号公報に記載されているが、該ポリウレタ樹脂はアルカリ可溶性基を有しておらず、水性アルカリ現像液に対する溶解性が不十分で、膜残りを生ぜずに現像を行うことは困難であった。

また、特開昭83-124041号公報には、ジオール成分としてカルボキシ基を有するジオール化合物を用いた水不溶性でアルカリに可溶性のポリウレタンとポジ型に作用する感光性化合物とを含有する感光性組成物が記載されており、該感光性組成物は水性アルカリ現像液で現像することができ、耐摩耗性に優れていることが記載されているが、更なる改良が望まれていた。

【発明の目的】

従って、本発明の目的は、水性アルカリ現像液で現像することができ、耐摩耗性に優れ、耐剛力が高い感光性組成物を提供することにある。

【発明の構成】

上記本発明の目的は、

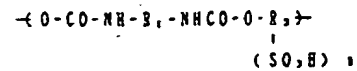
バインダーとして、スルホン酸基を有するポリウレタン樹脂を含有することを特徴とする感光性組成物によって達成された。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、好適に使用されるポリウレタン樹脂は、スルホン酸基を有し、水不溶性でアル

カリに可溶性なポリウレタン樹脂であり、下記一般式【I】で表される繰り返し単位を有する。

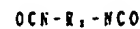
一般式【I】



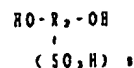
上記一般式【I】において、 R_1 は置換基を有していてもよい2価の脂肪族、脂環族又は芳香族炭化水素を表す。 R_2 は3価以上の有機基を表し、 n は1以上の整数を表す。

上記ポリウレタン樹脂は、下記一般式【II】で表されるジイソシアネート化合物と下記一般式【III】で表されるスルホン酸基を有するジオール化合物との反応生成物を基本骨格とするポリウレタン樹脂である。

一般式【II】



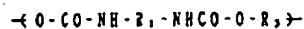
一般式【III】



上記一般式【II】及び【III】において、 R_1 、 R_2 及び n は一般式【I】における R_1 、 R_2 及び n と同義である。

上記ポリウレタン樹脂は、上記基本骨格と共に、下記一般式【IV】で表される繰り返し単位を有していてもよい。

一般式【IV】



上記一般式【IV】において、 R_1 は一般式【I】における R_1 と同義であり、 R_2 は2価の有機基を表す。

一般式【II】で表されるジイソシアネート化合物としては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートの二量体、2,6-トリレンジイソシアネート、p

-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、3,3'-ジメチルピフェニル-4,4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマ-酸ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物、イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキサリイソシアネート)、メチルシクロヘキササン-2,4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキササン-2,6-ジイソシアネート、1,3-(イソシアネートメチル)シクロヘキササン等の脂環族ジイソシアネート、1,3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアネート2モルの反応物等のジオールとジイソシアネートとの反応物等のジイソシアネート化合物が挙げられる。

一般式【III】で表されるスルホン酸基を有するジオール化合物としては、例えば、ハイドロキノ

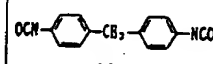
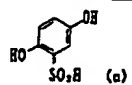
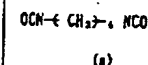
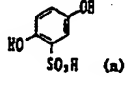
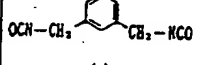
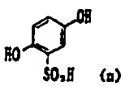
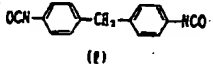
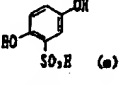
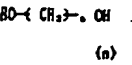
ンスルホン酸、3, 5-ジヒドロキシ-1-スルホベンゼン、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-スルホプロパン、2, 2-ビス(ヒドロキシエチル)-1-スルホプロパン、2, 2-ビス(ヒドロキシプロピル)-1-スルホプロパン、3, 6-ジヒドロキシ-1-スルホシクロヘキサンが挙げられる。

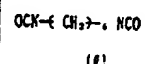
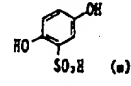
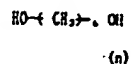
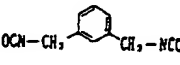
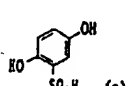
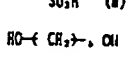
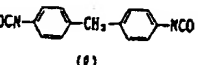
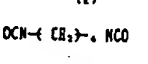
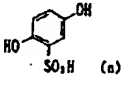
一般式〔IV〕におけるR₁が表す2箇の有機基としては、ウレタン樹脂の製造に通常用いられる2箇の有機基が挙げられる。

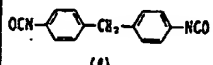
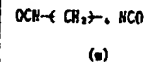
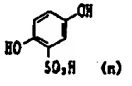
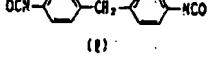
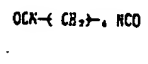
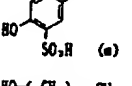
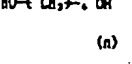
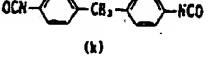
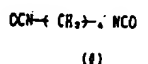
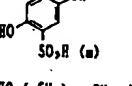
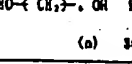
以下に、スルホン酸基を有するポリウレタン樹脂の具体例を挙げるが、本発明のものはこれらに限定されるものではない。

以下余白

化合物例

	ジイソシアネート化合物	ジオール化合物	
a	 (a)	 (a)	m : n 60 : 40
b	 (a)	 (a)	m : n 70 : 30
c	 (a)	 (a)	m : n 85 : 15
d	 (f)	 (a)  (a)	l : m : n 50 : 20 : 30

	ジイソシアネート化合物	ジオール化合物	
e	 (f)	 (a)  (n)	l : m : n 40 : 30 : 30
f	 (f)	 (a)  (n)	l : m : n 45 : 20 : 35
g	 (f)  (a)	 (a)	l : m : n 30 : 40 : 30

	ジイソシアネート化合物	ジオール化合物	
h	 (f)  (a)	 (n)	l : m : n 15 : 45 : 40
i	 (f)  (a)	 (a)  (n)	l : m : n 25 : 35 : 40
j	 (k)  (f)	 (a)  (a)	k : l : m : n 30 : 30 : 30 : 10

本発明のスルホン酸基を有するポリウレタン樹脂は、ジイソシアネート化合物及びジオール化合物を非プロトン性溶媒中、触媒を添加して加熱することによって合成することができる。

ポリマー末端にはイソシアネート基が残存しないようにする。ポリマー末端にイソシアネート基が残存した場合、アルコール類又はアミン類で処理してイソシアネート基が残存しないようにする。

本発明のスルホン酸基を有するポリウレタン樹脂は、スルホン酸基を有するジオール成分を10モル%以上有するジオール化合物を用いて製造したものが好ましい。更に好ましくは、スルホン酸基を有するジオール成分を10モル%～40モル%有するジオール化合物を用いて製造したものである。

本発明のスルホン酸基を有するポリウレタン樹脂の感光性組成物中に占める割合は、5～90重量%が好ましく、10～80重量%が特に好ましい。

本発明の感光性組成物には、感光性物質を含有する。

感光性物質としては、例えば下記のような各種

のものを使用することができる。

1) 光架橋系感光性樹脂

光架橋系感光性樹脂組成物中の感光成分は、分子中に不飽和二重結合を有する感光性樹脂からなるもので、例えば米国特許第3,030,208号明細書、同第3,435,237号明細書および同第3,822,320号明細書等に記載されている如き、重合体主鎖中に感光基として $-CH=CH-CO-$ を含む感光性樹脂および重合体の側鎖に感光基を有するポリビニルシナメート等が挙げられる。

2) 光重合系感光性樹脂

付加重合性不飽和化合物を含む光重合性組成物であって、二重結合を有する単量体と高分子バインダーからなり、このような組成物の代表的なものは、例えば米国特許第2,760,863号明細書および同第2,791,504号明細書等に記載されている。

この光重合系感光性樹脂組成物には、この技術分野で通常知られている光重合開始剤(例えばベンゾインメチルエーテル等のベンゾイン誘導体、ベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、チオ

キサントン誘導体、アントラキノン誘導体、アクリドン誘導体等)が添加される。

3) ジアゾ化合物を含む感光性樹脂

この感光性組成物中のジアゾ化合物は、例えば、好ましくは芳香族ジアゾニウム塩とホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドとの縮合物で代表されるジアゾ樹脂である。特に好ましくは、p-ジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドとの縮合物の塩、例えばヘキサフルオロホウ酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、過塩素酸塩または過ヨウ素酸塩と前記縮合物との反応生成物であるジアゾ樹脂無機塩や、米国特許第3,300,309号明細書中に記載されているような、前記縮合物とスルホン酸類との反応生成物であるジアゾ樹脂有機塩等が挙げられる。さらにジアゾ樹脂は、好ましくは結合剤と共に使用される。かかる結合剤としては種々の高分子化合物を使用することができるが、好ましくは特開昭54-98613号公報に記載されているような芳香族性水酸基を有する単量体、例えばN-(4-ヒドロキシフェニル)

アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-, m-またはp-ヒドロキシスチレン、o-, m-またはp-ヒドロキシフェニルメタクリレート等と他の単量体との共重合体、米国特許第4,123,276号明細書中に記載されているようなヒドロキシエチルアクリレート単位またはヒドロキシエチルメタクリレート単位を主な繰り返し単位として含むポリマー、シェラック、ロジン等の天然樹脂、ポリビニルアルコール、米国特許第3,751,257号明細書中に記載されているようなポリアミド樹脂、米国特許第3,880,097号明細書中に記載されているような線状ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコールのフタレート化樹脂、ビスフェノールAとエピクロヒドリンから縮合されたエポキシ樹脂、酢酸セルロース、セルロースアセテートフタレート等のセルロース誘導体が包含される。

4) o-キノンジアジド化合物を含む感光性物質

o-キノンジアジド化合物を含む感光性物質においては、o-キノンジアジド化合物とアルカリ

可溶性樹脂を併用することが好ましい。

o-キノンジアジド化合物としては、例えばo-ナフトキノンジアジドスルホン酸と、フェノール類およびアルデヒド又はケトンの重合樹脂とのエステル化合物が挙げられる。

前記フェノール類としては、例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、3,5-キシレノール、カルバクロール、チモール等の一価フェノール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン等の二価フェノール、ピロガロール、フロログルシン等の三価フェノール等が挙げられる。前記アルデヒドとしてはホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、フルフラール等が挙げられる。これらのうち好ましいものはホルムアルデヒドおよびベンズアルデヒドである。又、前記ケトンとしてはアセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

前記重合樹脂の具体的な例としては、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾール・

ホルムアルデヒド樹脂、m-, p-混合クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、レゾルシン・ベンズアルデヒド樹脂、ピロガロール・アセトン樹脂等が挙げられる。

前記o-ナフトキノンジアジド化合物のフェノール類のOH基に対するo-ナフトキノンジアジドスルホン酸の重合率(OH基1個に対する反応率)は、15~80%が好ましく、より好ましくは20~45%である。

更に本発明に用いられるo-キノンジアジド化合物としては特開昭58-43451号公報に記載のある以下の化合物も使用できる。即ち例えば1,2-ベンゾキノンジアジドスルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、1,2-ベンゾキノンジアジドスルホン酸アミド、1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸アミド等の公知の1,2-キノンジアジド化合物、更に具体的にはジェイ・コサル(J. Kosar)著「ライト・センシティブ・システムズ」("Light-Sensitive Systems")第339~352頁(1965

年)、ジョン・ウィリアムズ・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社(ニューヨーク)やダブリュー・エス・ディー・フォレスト(V.S. De Forest)著「ファトレジスト」("Photoresist")第50巻(1975年)、マグロー・ヒル(Mc Graw-Hill)社(ニューヨーク)に記載されている1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸フェニルエステル、1,2,1',2'-ジ-(ベンゾキノンジアジド-4-スルホンニル)-ジヒドロキシビフェニル、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-(N-エチル-N-β-ナフチル)-スルホンアミド、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸シクロヘキシルエステル、1-(1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンニル)-3,5-ジメチルピラゾール、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸-4'-ヒドロキシジフェニル-4'-アゾ-β-ナフトールエステル、N,N'-ジ-(1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンニル)-アニリン、2'-(1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンニルオキシ)

-1-ヒドロキシ-アントラキノ、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸-2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンエステル、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸-2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンエステル、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド2モルと4,4'-ジアミノベンゾフェノン1モルの縮合物、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド2モルと4,4'-ジヒドロキシ-1,1'-ジフェニルスルホン1モルの縮合物、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド1モルとブルプロガリン1モルの縮合物、1,2-ナフトキノンジアジド-5-(N-ジヒドロアビエチル)-スルホンアミドなどの1,2-キノンジアジド化合物を例示することができる。又、特公昭37-1953号、同37-3627号、同37-13109号、同40-26128号、同40-3801号、同45-5604号、同45-27345号、同51-13013号、特開昭48-98575号、同48-63802号、同48-63803号各公報に記載された1,2-キノンジアジ

ド化合物をも挙げることができる。

上記 α -キノンジアジド化合物のうち、1、2-ベンゾキノンジアジドスルホニルクロリド又は1、2-ナフトキノンジアジドスルホニルクロリドとピロガロール・アセトン縮合樹脂又は2、3、4-トリヒドロキシベンゾフェノンとを反応させて得られる α -キノンジアジドエステル化合物が特に好ましい。

本発明に用いられる α -キノンジアジド化合物としては上記化合物を各々単独で用いてもよいし、2種以上組合せて用いてもよい。

本発明に用いられる α -キノンジアジド化合物の感光性組成物中に占める割合は、5~50重量%が好ましく、特に好ましくは、10~30重量%である。

本発明においては、更に公知のアルカリ可溶性樹脂を含有させることができる。

上記アルカリ可溶性樹脂としては、ノボラック樹脂、例えばフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂やフェノール

型性キシレン樹脂、ポリヒドロキシステレン等が挙げられるが、このようなアルカリ可溶性の高分子化合物は全組成物の40重量%以下の添加量で用いられる。

本発明の感光性組成物には、以上に説明した各素材のほか、必要に応じて他の添加剤を含むことができる。可塑剤として各種低分子化合物類、例えばフタル酸エステル類、トリフェニルホスフェート類、マレイン酸エステル類、塗布性向上剤として界面活性剤、例えば脂肪酸系界面活性剤、エチルセルロースポリアルキレンエーテル等に代表されるノニオン活性剤等、更に露光により可視画像を形成させるためのプリントアウト材料等が挙げられる。プリントアウト材料は露光により酸もしくは遊離基を生成する化合物と、これと相互作用することによりその色調を変える有機染料よりなるもので、露光により酸もしくは遊離基を生成する化合物としては、例えば特開昭50-36209号公報に記載されている α -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲン化、特開昭53-36223号公

報に記載されているトリハロメチル-2-ピロンやトリハロメチル-トリアジン、特開昭55-6244号公報に記載されている α -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸のクロライドと電子吸引性置換基を有するフェノール類又はアニリン類とのエステル化合物、特開昭55-77742号公報に記載されているハロメチル-ビニル-オキサジアゾール化合物およびジアゾニウム塩等が挙げられる。

これらのうち、ハロメチル-ビニル-オキサジアゾール化合物が好ましく、特に特開昭50-138539号公報に記載されている、ベンゾフリル基のような酸基を含む複素環式基をビニル基を介して5位に有する2-ハロメチル-1、3、4-オキサジアゾール化合物が更に好ましい。

又、前記の有機染料としては、例えば、ピクトリアビュアブルーBOH〔保土ヶ谷化学〕、オイルブルー#603〔オリエント化学〕、パテントビュアブルー〔住友三興化学製〕、クリスタルバイオレット、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルグリーン、エリスロシンB、

ベシックフクシン、マラカイトグリーン、オイルレッド、m-クレゾールパープル、ローグミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノ、シアノー-p-ジエチルアミノフェニルアセトアニリド等に代表されるトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、オキサジン系、キサンテン系、イミノナフトキノ系、アゾメチン系又はアントラキノ系の色素が挙げられる。これらのうちトリフェニルメタン系色素が好ましい。

又、感度を向上させるための増感剤も本発明の感光性組成物に添加することができる。増感剤としては、特開昭57-118237号公報に記載されている没食子酸誘導体、特開昭52-80022号公報に記載されているような5員環状酸無水物、例えば、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、ピロメット酸、イタコン酸等、および特開昭58-11932号公報に記載されているような6員環状酸無水物、例えば、無水グルタル酸およびその

誘導体等が挙げられる。これらのうち、好ましいのは環状酸無水物であり、特に6員環状酸無水物が好ましい。

本発明の感光性組成物を、上記各成分を溶解する溶媒に溶解させ、これを適当な支持体表面に塗布乾燥させることにより、ポジ型感光性平版印刷版を形成することができる。使用し得る溶媒としてはメチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサソ、アセトン、シクロヘキサノン、トリクロロエチレン、メチルエチルケトン等が挙げられる。これら溶媒は、単独であるいは2種以上混合して使用する。

塗布方法は、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布およびカーテン塗布等が可能である。

本発明の感光性組成物を用いた感光層を設ける支持体としては、アルミニウム、亜鉛、銅、銀等

の金属板、およびクロム、亜鉛、銅、ニッケル、アルミニウムおよび鉄等がめっき又は蒸着された金属板、紙、プラスチックフィルムおよび樹脂が塗布された紙、アルミニウム等の金属箔が張り付けられた紙、親水処理したプラスチックフィルム等が挙げられる。このうち好ましいのはアルミニウム板である。

支持体としてアルミニウム板を使用する場合、砂目立て処理、陽極酸化処理および必要に応じて封孔処理等の表面処理が施されていることが好ましい。これらの処理には公知の方法を適用することができる。

砂目立て処理の方法としては、例えば、機械的方法、電解によりエッチングする方法が挙げられる。機械的方法としては、例えば、ボール研磨法、ブラシ研磨法、液体ホーニングによる研磨法、バフ研磨法等が挙げられる。アルミニウム材の組成等に応じて上述の各種方法を単独あるいは組み合わせることで用いることができる。好ましいのは電解エッチングする方法である。

電解エッチングは、りん酸、硫酸、塩酸、硝酸等の無機の酸を単独ないし2種以上混合した浴で行なわれる。砂目立て処理の後、必要に応じてアルカリあるいは酸の水溶液によってデスマット処理を行い、中和して水洗する。

陽極酸化処理は、電解液として、硫酸、クロム酸、シュウ酸、リン酸、マロン酸等を1種または2種以上含む溶液を用い、アルミニウム板を陽極として電解して行なわれる。形成された陽極酸化皮膜量は1~50 $\mu\text{g}/\text{d}\cdot\text{m}^2$ が適当であり、好ましくは10~40 $\mu\text{g}/\text{d}\cdot\text{m}^2$ である。陽極酸化皮膜量は、例えば、アルミニウム板をリン酸クロム酸溶液（リン酸85%液：35ml、酸化クロム(VI)：20gを1 l の水に溶解して作製）に浸漬し、酸化皮膜を溶解し、板の皮膜溶解前後の重量変化測定等から求められる。

封孔処理は、熱水処理、水蒸気処理、ケイ酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理等が具体例として挙げられる。この他にアルミニウム板支持体に対して、水溶性高分子化合物や、フッ化ジルコ

ン酸等の金属塩の水溶液による下引き処理を施すこともできる。

その他、一般に感光性平版印刷版にフィルム原稿を密着焼付する際、焼付を真空にして行なうが、この真空密着性を改良する方法も本発明の感光性組成物を用いたポジ型感光性平版印刷版に適用することができる。真空密着性を改良する方法としては、感光層表面に機械的に凹凸を施す方法、感光層表面に固体粉末を散布させる方法、特開昭50-125405号公報に記載されているような感光層表面にマット層を設ける方法、および特開昭55-12974号公報に記載されているような感光層表面に固体粉末を熱融着させる方法等が挙げられる。

本発明の感光性組成物を適用したポジ型感光性平版印刷版は、従来慣用のものと同じ方法で使用することができる。例えば、透明陽面フィルムを通して超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、タングステンランプ等の光源により露光し、次いで、アルカリ現像液にて現像され、未露光部分のみを支持体表面に残し、ポジ・ポジ

型のレリーフ像を形成する。

アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム等のアルカリ金属塩の水溶液が挙げられる。アルカリ金属塩の濃度は0.1~10重量%が好ましい。又、該現像液中に必要に応じアニオン性界面活性剤、両性界面活性剤やアルコール等の有機溶媒を加えることができる。

実施例1

ポリマー-a (本発明) の合成

コンデンサー、攪拌機を備えた500 mlの3つ口丸底フラスコにハイドロキノンスルホン酸 156.5 g および4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 125 g を加え、ジオキサン 300 ml に溶解した。触媒としてジラウリン酸ジ-n-ブチルスズ 3.6 g を添加し、攪拌下、8時間加熱還流させた。このポリマーを濾別し、水で洗浄後、乾燥し 160 g を得た。

の固体を得た。この白色の固体を加熱したメタノール2 l に溶解し、さらに5%炭酸ナトリウム水溶液2 l を加えて、40℃で30分間攪拌した。

次いで、暗赤色のこの溶液を5%塩酸8 l 中に注入して沈澱を生成させ、これを吸引濾過し、乾燥して淡桃色の固体を得た。これをエタノールと水との混合溶媒より再結晶して、融点 155~156℃のp-ヒドロキシメタクリルアニリドの無色針状晶 450 g を得た。

得られたp-ヒドロキシメタクリルアニリド (HyPHA) 53.2 g、アクリロニトリル (AN) 133.6 g、メタクリル酸メチル (MMA) 40.0 g および α , α' -アゾビスイソブチロニトリル 0.82 g をアセトン:エタノール (1:2) の混合溶媒 190 ml 中に溶解し、窒素ガス置換した後、85℃で4時間加熱し、重合体溶液を得た。この重合体溶液を3 l の5%塩酸に注ぎ、生じた白色の沈澱物を濾過し、乾燥して、白色重合体70 g を得た。

得られた重合体の分子量を測定したところMnが3,200、Mwが22,000であった。

得られた重合体の分子量を測定したところMnが3,200、Mwが22,000であった。

ポリマー-b (本発明) の合成

4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートをヘキサメチレンジイソシアネート80 g に変えた以外は前記ポリマー-aと同様にして100 g のポリマーを得た。

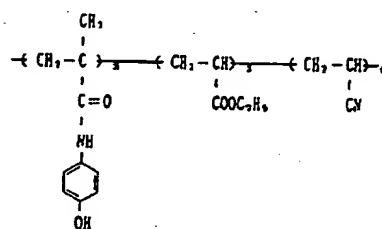
得られた重合体の分子量を測定したところMnが3,200、Mwが22,000であった。

ポリマー-c (比較) の合成

p-ヒドロキシアニリン 400 g、ハイドロキノンモノメチルエーテル4 g、アセトン4 l およびピリジン 360 g を混合し、寒剤を用いて外部より冷却し、内温が-10℃まで下がった時点でメタクリル酸クロライド 420 g を攪拌下に滴下した。反応温度が0℃以下になるよう滴下速度を調節し、滴下終了後0~3℃で2時間攪拌した。

次いで、25℃で2時間攪拌後、反応液を1/3位になるまで濃縮し、これを希塩酸 (pH約1.0) 10 l 中に注入し、生じた沈澱を吸引濾過して白色

ポリマー-d (比較)



Mw=34000, Mw/Mn=9.8
m:n:s=30:30:40

感光体-aの合成

ビロガロール 100 g およびアセトン 700 g をウェーターバス中にセットした3頸コルベン中に投入し、窒素ガスを吹き込んで窒素置換を行った後、オキシ塩化リン10 g を投入して重合反応を行なった。反応温度は20℃に保ち、一旦反応を飽和した。反応終了後、水30 ml 中に強力に攪拌しながら生成物を徐々に投入し、重合物を沈澱させた。

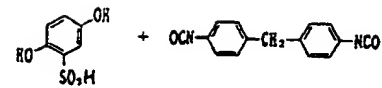
析出した樹脂を濾別し、水ではほぼ中性になるま

で洗浄した。沈殿物は40℃以下で乾燥した。このようにして淡褐色状の樹脂100gを得た。Mnは2000、Mwは3400であった。

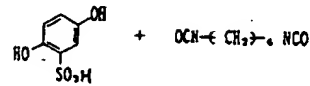
次にこの樹脂60gをジオキサン720mlに溶解し、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニクロライド70gを投入し、溶解後13重量%の炭酸カリ水溶液80gを滴下し、40-50℃で約1時間縮合反応を行なわせた。得られた反応液を大量の希塩酸水(濃塩酸13ml、水32)中に投入し、沈澱した樹脂を濾別し、乾燥した。このようにして、ピロガロール-アセトン樹脂の1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル黄色粉末樹脂56gが得られた。分析の結果、OH基の縮合率は20%であることが判明した。このエステル体の分子量は上記GPCにより測定したところ、Mnは2300、Mwは3036であった。

以下空白

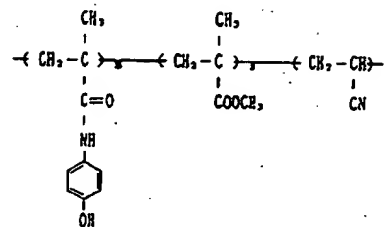
ポリマー-a



ポリマー-b

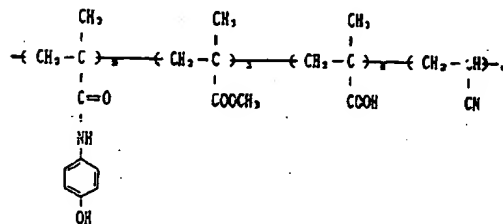


ポリマー-c



Mw=22000 Mw/Mn=5.1
m:n:p=30:40:30

ポリマー-d



Mw=34000 Mw/Mn=4.8
m:n:p:q=20:30:5:45

厚さ0.24mmのアルミニウム板を5%水酸化ナトリウム水溶液中で脱脂処理した後、0.3モル硫酸水溶液中で、温度:30℃、電流密度:50A/dmf、処理時間:30秒間の条件の電解エッチング処理を行なった。次いで、5%水酸化ナトリウム水溶液でデスマット処理を施した後、硫酸溶液中で陽極酸化処理を行なった。陽極酸化皮膜量を前述の方法で測定したところ、20mg/dmfであった。次に、90℃の熱水溶液に浸漬し、封孔処理を行なった。

このようにして得られたアルミニウム支持体に

下記の組成の感光液(I)、感光液(II)、感光液(III)、感光液(IV)をそれぞれ回転塗布機を用いて塗布し、100℃で4分間乾燥し、膜厚24mg/dmfの感光性平版印刷版試料版1-4を得た。

感光液(I)

感光体-a	30部
ポリマー-a	70部
2-トリクロロメチル-5-〔β-(2'-ベンゾフリル)ビニル〕-	
1,3,4-オキサジアゾール	0.6部
ビクトリアビュアフル-BOH	1部
p-オクチルフェノール-ホルムアルデヒドのノボラック樹脂	
(Mw=1,200、Mn=500)	1部
メチルセロソルブ	700部

感光液(II)

感光体-a	30部
ポリマー-c	70部
2-トリクロロメチル-5-〔β-(2'-ベンゾフリル)ビニル〕-	

1, 3, 4-オキサジアゾール 0.5部

ビクトリアビュアブルー-BOH 1部

p-オクチルフェノール-ホルム

アルデヒドのノボラック樹脂

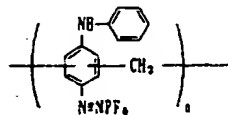
(Mw=1,200、Mn=500) 1部

メチルセロソルフ 700部

感光液(Ⅲ)

ポリマー-b 5.0g

ジアゾ樹脂



[n=5]

ジュリマーAC-10L

(日本純薬製) 0.05g

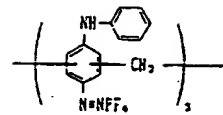
ビクトリアビュアブルー-BOH 0.1g

メチルセロソルフ g

感光液(Ⅳ)

ポリマー-d 5.0g

ジアゾ樹脂



0.5g

[n=5]

ジュリマーAC-10L

(日本純薬製) 0.05g

ビクトリアビュアブルー-BOH 0.1g

メチルセロソルフ g

得られた感光性平版印刷版を原稿フィルムを通して3kVの超高圧水銀灯で80cmの距離から30秒間露光し、次にPS版用ポジ型現像液「SDP-1」(コニカ株式会社製)の7倍希釈液を用いて、25℃で45秒間現像処理を行い、下記によって印刷適性の評価を行った。

<印刷適性評価>

印刷機(ハイデルGTO)において、コート紙に印刷インキ(東洋インキ製造製、ニューブライト紅)及び没し水(SEU-3、2.5%、コニカ製)を使用し、下記の条件でUVインキによ

る印刷を行った。

[UVインキによる印刷条件]

印刷機 : ハマダスターCDX-900

印刷インキ : 東洋フラッシュドライ-OL-紅Ap
(東洋インキ社製)レジューサー : 東洋フラッシュドライレジューサー
op(東洋インキ社製)

プレート : 東洋フラッシュドライプレート

クリーナー : クリーナー(東洋インキ社製)

紙 : 上質紙

印刷スピード : 7000枚/時

この印刷物の画像部のベタ部に着肉不良が現れるか、あるいは非画像部にインキが着肉するまで印刷を続け、これらの状態が現れた時点における印刷枚数を数えた。

結果を表1に示す。

以下空白

表 1

試料 No.	感光液	印刷枚数
1(本発明)	(Ⅰ)	70,000
2(比較)	(Ⅱ)	50,000
3(本発明)	(Ⅲ)	250,000
4(比較)	(Ⅳ)	200,000

[発明の効果]

本発明の感光性組成物は、バインダーとしてポリウレタン樹脂を使用しているにもかかわらず、水性アルカリ現像が可能であり、しかも、高い耐刷力を得ることができる。

出願人 コニカ株式会社

代理人 岩間 牙 雄